

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002978

International filing date: 24 February 2005 (24.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-173653  
Filing date: 11 June 2004 (11.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2004年 6月11日

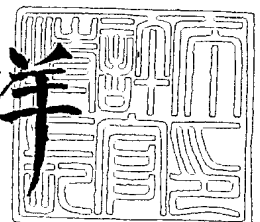
出 願 番 号  
Application Number: 特願2004-173653  
[ST. 10/C]: [JP2004-173653]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社林原生物化学研究所

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

2005年 3月31日

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 10105403  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C09B 23/04  
C09B 45/00  
C09B 45/10

【発明者】  
【住所又は居所】 岡山県岡山市下石井 1 丁目 2 番 3 号 株式会社林原生物化学研究所内  
【氏名】 相澤 恭  
【発明者】  
【住所又は居所】 岡山県岡山市下石井 1 丁目 2 番 3 号 株式会社林原生物化学研究所内  
【氏名】 小山 恵範  
【発明者】  
【住所又は居所】 岡山県岡山市下石井 1 丁目 2 番 3 号 株式会社林原生物化学研究所内  
【氏名】 野口 綾志  
【特許出願人】  
【識別番号】 000155908  
【氏名又は名称】 株式会社林原生物化学研究所  
【代表者】 林原 健  
【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2004- 53528  
【出願日】 平成16年 2月27日  
【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2004- 63296  
【出願日】 平成16年 3月 8日  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 035736  
【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1



【書類名】明細書

【発明の名称】シアニン色素

【技術分野】

【0 0 0 1】

この発明はシアニン色素に関するものであり、とりわけ、短波長の可視光を吸収する、新規なモノメチン系シアニン色素に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

情報化時代の到来に伴い、短波長の可視光を吸収する有機色素化合物の需要が急増している。その用途は、今や、フィルター用材におけるがごとく、有機色素化合物が可視光を吸収し、遮断する性質を利用する用途から、有機色素化合物を介して可視光のエネルギーを積極的に利用する情報記録、太陽光発電などの分野へと広がることとなった。

【0 0 0 3】

斯かる用途へ適用される有機色素化合物が具備すべき特性としては、短波長の可視領域における吸光特性、耐光性が良好であること、溶剤への溶解性が良好であること、そして、用途に応じた熱特性を発揮することなどが挙げられる。これまでに提案された代表的な有機色素化合物としては、例えば、アントラキノン系色素、フタロシアニン色素、シアニン色素などが挙げられるけれども（例えば、特許文献1乃至3を参照）、このうち、アントラキノン系色素は吸光特性に難があり、また、フタロシアニン系色素については、吸光特性、溶剤への溶解性ともに難があるとされている。シアニン色素は、これまで、吸光特性、溶解性ともに良好であるものの、耐光性、熱特性に難があるとされていた。

【0 0 0 4】

【特許文献1】特開平11-116611号公報

【特許文献2】特開2002-202592号公報

【特許文献3】特開2003-167343号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

斯かる状況に鑑み、この発明は、短波長の可視光を吸収し、耐光性と溶剤への溶解性に優れ、かつ、有機色素化合物が適用される新分野の要請に応じた熱特性を兼備する新規な有機色素化合物を提供することによって、上記したごとき分野において、吸光材料として選択し得る有機色素化合物の幅を広げることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

本発明者が、従来、耐光性、熱特性に難があるとされていたシアニン色素に着目し、鋭意研究し、検索したところ、モノメチン鎖の両端にインドレニン環を有し、対イオンとしてアゾ金属錯体を結合してなるモノメチン系シアニン色素のあるものは、耐光性に優れ、紫乃至緑色域の可視光を効率良く吸収するとともに、諸種の有機溶剤において実用上支障のない溶解性を発揮し、熱特性にも優れていることを見出した。然して、斯かるシアニン色素は、短波長の可視光を吸収することによって、これを遮断したり、可視光のエネルギーを利用する新規な吸光材料として、斯かる性質を具備する有機色素化合物を必要とする多種多様の分野において有利に用い得るものであることが判明した。

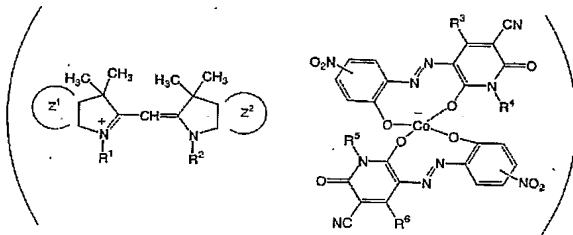
【0 0 0 7】

すなわち、この発明は、一般式1で表されるシアニン色素を提供することによって前記課題を解決するものである。

【0 0 0 8】

一般式1：

## 【化 2】



## 【0009】

(一般式 1 において、Z<sup>1</sup> 及び Z<sup>2</sup> は互いに同じか異なる単環式又は縮合多環式の芳香環を表し、それらの芳香環は置換基を有していてもよい。R<sup>1</sup> 乃至 R<sup>6</sup> は互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基を表し、それらの脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。)

## 【発明の効果】

## 【0010】

この発明は、文献未記載の、全く新規なシアニン色素の創製に基づくものである。この発明によるシアニン色素は耐光性に優れ、紫乃至緑色域の可視光を効率良く吸収するとともに、諸種の有機溶剤に対して実用上支障のない溶解性を発揮し、熱特性にも優れていることから、斯かる波長域の可視光を吸収することによって、これを遮断したり、可視光のエネルギーを利用する吸光材料として、例えば、情報記録、太陽光発電、電気機械器具、電気通信器具、光学器具、衣料、建寝装用品、健康用品、農業資材をはじめとする多種多様の分野において極めて有用である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

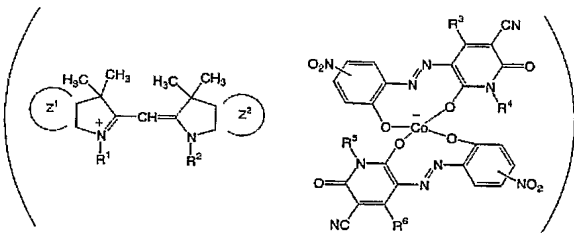
## 【0011】

既述したとおり、この発明は、一般式 1 で表されるシアニン色素に関するものである。

## 【0012】

一般式 1 :

## 【化 3】



## 【0013】

一般式 1 において、Z<sup>1</sup> 及び Z<sup>2</sup> は、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環などの互いに同じか異なる単環式又は縮合多環式の芳香環を表す。この発明の目的を逸脱しない範囲で、斯かる芳香環は置換基を 1 又は複数有していてもよく、個々の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、2-ペンテン-4-イニル基などの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、ビフェニリル基などの芳香族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ

基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基などのアミノ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、さらには、これらの組合わせによる置換基が挙げられる。

#### 【0014】

一般式1における $R^1$ 乃至 $R^6$ は互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基を表し、それらの脂肪族炭化水素基は置換基を1又は複数有していてもよい。 $R^1$ 乃至 $R^6$ における脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、2-ペンテン-4-イニル基などの直鎖状又は分枝を有する炭素数5までのものが挙げられ、斯かる脂肪族炭化水素基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基などのハロゲン基によって置換されていてもよい。

#### 【0015】

なお、一般式1において、アゾ金属錯体の陰イオンにおける二つのニトロ基の結合位置は、アゾ基に対して、オルト位、メタ位、パラ位のいずれであっても構わないけれども、合成上の観点に立つと、メタ位が好ましい。また、 $R^3$ 乃至 $R^6$ の鎖長は、溶剤の種類にもよるけれども、例えば、有機溶剤においては、一般に、炭素数が多くなるほど溶解性が增大する。

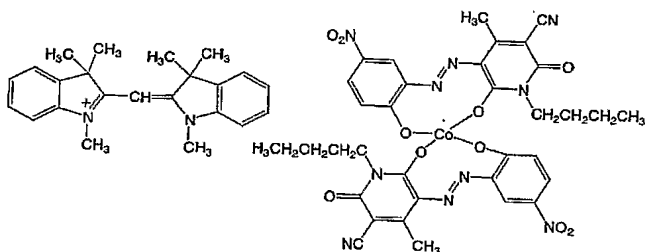
#### 【0016】

この発明によるシアニン色素の具体例としては、例えば、化学式1乃至13で表されるものが挙げられる。これらは、いずれも、溶液状態において波長400nmより長波長、通常、430乃至550nm付近の紫乃至緑色域に主たる吸収極大を有し、吸収極大波長における分子吸光係数も $1 \times 10^4$ 以上、通常、 $5 \times 10^4$ 以上と大きいことから、紫乃至緑色域の可視光を効率良く吸収することとなる。用途にもよるけれども、化学式1乃至8で表されるシアニン色素は、上記の範囲において、比較的短波長の可視光を吸収する有機色素化合物を必要とする分野において、また、化学式9乃至13で表されるシアニン色素はやや長波長の可視光を吸収する有機色素化合物を必要とする分野において有用である。

#### 【0017】

化学式1:

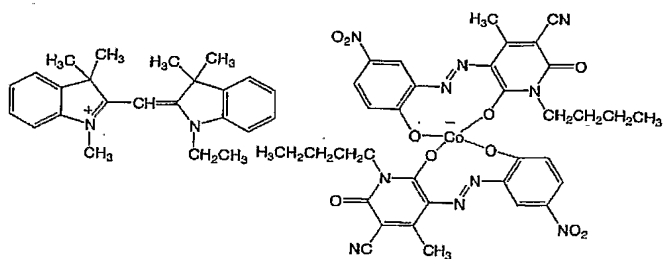
#### 【化4】



#### 【0018】

化学式2:

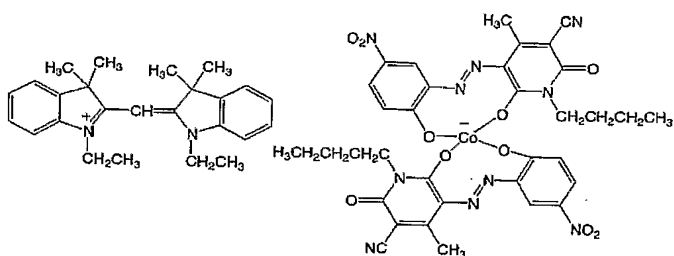
【化 5】



【0019】

化学式 3 :

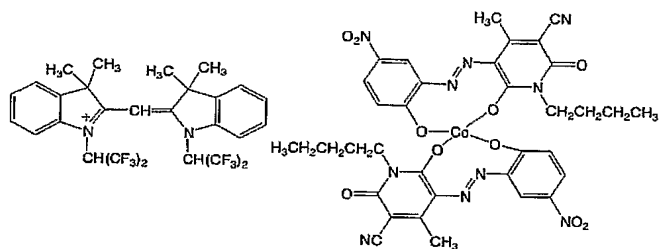
【化 6】



【0020】

化学式 4 :

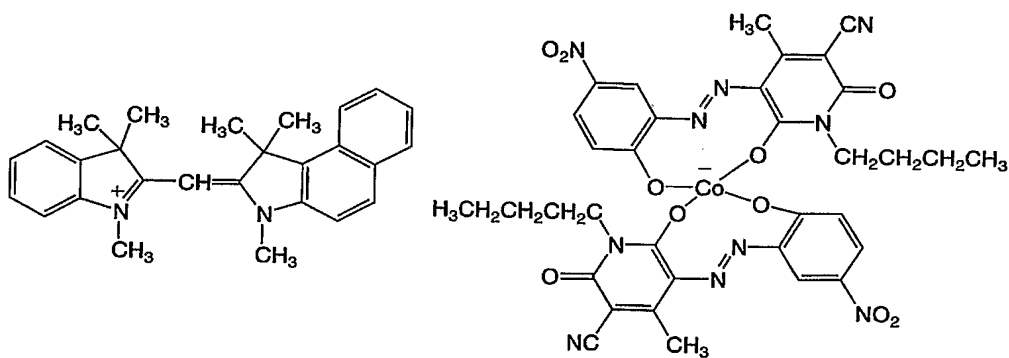
【化 7】



【0021】

化学式 5 :

【化 8】

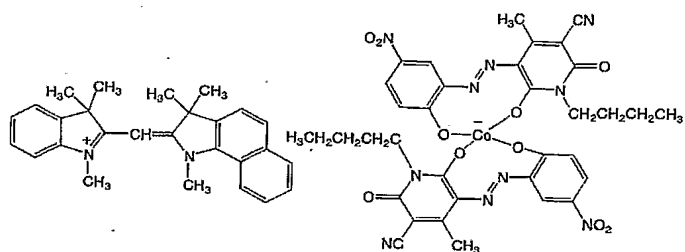


【0022】

化学式 6 :



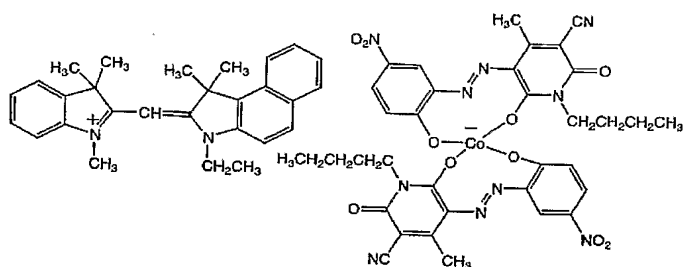
## 【化 9】



【0023】

化学式 7 :

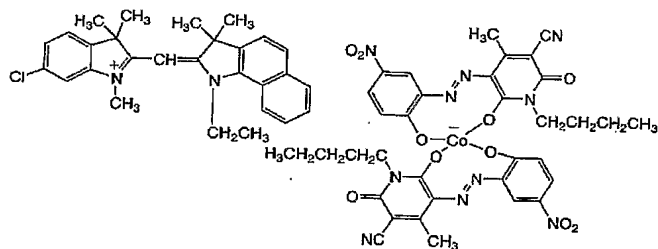
## 【化 10】



【0024】

化学式 8 :

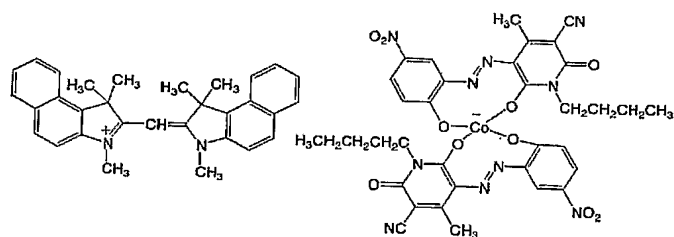
## 【化 11】



【0025】

化学式 9 :

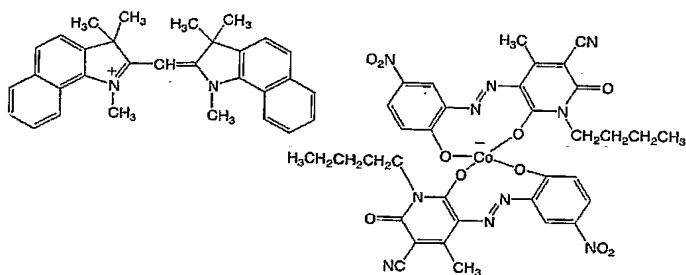
## 【化 12】



【0026】

化学式 10 :

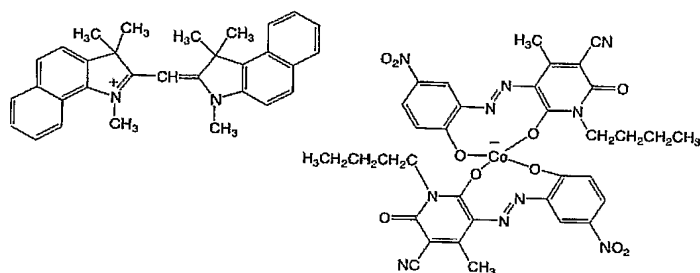
## 【化13】



## 【0027】

化学式11:

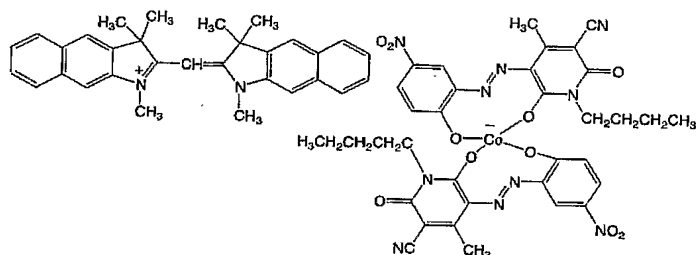
## 【化14】



## 【0028】

化学式12:

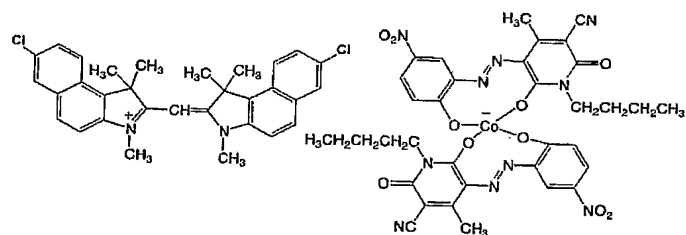
## 【化15】



## 【0029】

化学式13:

## 【化16】



## 【0030】

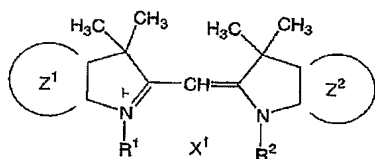
この発明によるシアニン色素を合成するには、例えば、一般式1に対応する $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $R^1$ 及び $R^2$ を有する一般式2で表される化合物と、一般式1に対応する $R^3$ 乃至 $R^6$ を有する一般式3で表される化合物とを反応させることによって、一般式1で表されるこの発明のシアニン色素を好収率で合成することができる。なお、一般式2における $X^1$ は、例えば、弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、弗素酸イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン、沃素酸イオン、過塩素酸イオン、燐酸イオン、六弗化燐酸イオン、

六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、硼弗化水素酸イオン、四弗硼素酸イオンなどの無機酸イオン、チオシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ナフタレンジスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオン、テトラシアノキノジメタンイオンなどの有機酸イオンをはじめとする適宜の陰イオンを、また、一般式 3 における  $X^2$  は、例えば、アルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、キノリニウムイオンなどのオニウムイオンをはじめとする適宜の陽イオンを表す。

【0031】

一般式 2:

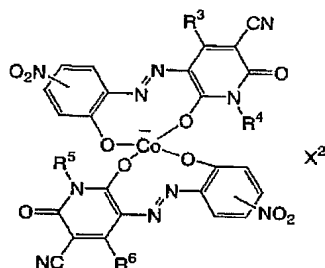
【化 17】



【0032】

一般式 3:

【化 18】



【0033】

合成に当たっては、反応容器に一般式 2 及び 3 で表される化合物をそれぞれ適量とり、必要に応じて、適宜溶剤に溶解し、加熱還流などにより加熱・攪拌しながら周囲温度か周囲温度を上回る温度で反応させる。

【0034】

溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、オクタン、石油ベンジン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブロモエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、3-エトキシエタノール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-1, 8-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチル燐酸

トリアミド、磷酸トリエチルなどの酸及び酸誘導体、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物、水などが挙げられ、必要に応じて、これらは組み合わせて用いられる。

#### 【0035】

溶剤を用いる場合、一般に、溶剤の量が多くなると反応の効率が低下し、反対に、少なくなると、均一に加熱・攪拌するのが困難になったり、副反応が起こり易くなる。したがって、溶剤の量を重量比で100倍まで、通常、5乃至50倍にするのが望ましい。原料化合物の種類や反応条件にもよるけれども、反応は10時間以内、通常、5時間以内に完結する。反応の進行は、例えば、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどの汎用の方法によってモニターすることができる。この発明によるシアニン色素は、この方法によるか、この方法に準じて所望量を製造することができる。なお、一般式2及び3で表される化合物は、例えば、速水正明監修、『感光色素』、1997年10月17日、産業図書株式会社発行、24乃至30頁などに記載された方法に準じて得ることができ、市販品がある場合には、必要に応じて、これを精製して用いられたい。

#### 【0036】

斯くして得られるシアニン色素は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるけれども、通常、使用に先立って、例えば、溶解、分液、傾斜、濾過、抽出、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、昇華、結晶化などの類縁化合物を精製するための汎用の方法により精製され、必要に応じて、これらの方法は組み合わせて適用される。シアニン色素の種類や用途にもよるけれども、高純度の有機色素化合物を必要とする、例えば、情報記録や太陽光発電などへ適用する場合には、使用に先立って、例えば、蒸留、昇華、結晶化などの方法により精製しておくのが望ましい。

#### 【0037】

この発明によるシアニン色素は、既述したとおり、溶液状態において400nmより長波長、通常、430乃至550nm付近の紫乃至緑色域に主たる吸収極大を有し、吸収極大波長における分子吸光係数（以下、吸収極大波長における分子吸光係数を「 $\epsilon$ 」と略記することがある。）も $1 \times 10^4$ 以上、通常、 $5 \times 10^4$ 以上と大きいことから、斯かる波長域の可視光を効率良く吸収する。しかも、この発明によるシアニン色素は、例えば、情報記録、太陽光発電をはじめとする諸分野で頻用される、例えば、アミド系、アルコール系、ケトン系、ニトリル系、ハロゲン系の有機溶剤に対して実用上支障のない溶解性を発揮するうえに、200℃を越える融点及び分解点を示すなど、熱特性にも優れている。周知のとおり、有機化合物における融点、分解点は熱特性の重要な指標の一つとされており、融点、分解点が高いものほど熱安定性が大きいとされている。ちなみに、シアニン色素などの有機化合物の融点、分解点は、例えば、汎用の示差走査熱量分析（以下、「DSC分析」と略記する。）により決定することができる。然して、この発明のシアニン色素は、短波長の可視光を吸収することによって、これを遮断したり、可視光のエネルギーを利用する吸光材料として、例えば、情報記録、太陽光発電、電気機械器具、電気通信器具、光学器具、衣料、建寝装用品、保健用品、農業資材をはじめとする多種多様の分野において極めて有用である。

#### 【0038】

すなわち、この発明によるシアニン色素は、情報記録の分野において、短波長の可視光を吸収し、光カード、製版、熱転写記録、感熱記録などに用いられる重合性化合物や重合開始剤などを増感することによって、重合を促進するための増感剤又は光熱交換剤として有用である。増感剤としての別の用途として、例えば、太陽光発電の分野において、この発明によるシアニン色素を色素増感型湿式太陽電池の半導体電極へ担持せしめるときには、短波長の可視光に対する半導体電極の感度が向上し、太陽電池の光電変換効率を著明に改善することができる。この発明によるシアニン色素は、自然光、人工光などの環境光に

対して実用上支障のない耐光性を発揮することから、この発明によるシアニン色素を光増感剤として用いる太陽電池は、長時間用いても、光増感剤に起因する起電力の低下を招来し難い実益がある。

#### 【0039】

電気通信器具、電気機械器具、光学器具の分野においては、この発明によるシアニン色素をフィルター用材として、例えば、撮像管、半導体受光素子、光ファイバーなどへ適用するときには、可視光に由来する雑音や、輻射される熱線などにより周囲の温度が上昇するのを低減したり、視感度を所望のレベルに調節することができる実益がある。フィルター用材としての別の用途としては、農業資材の分野において、例えば、温室用のガラス板や、シート若しくはフィルム状に形成したビニルハウス用プラスチック基材へ塗布することによって、果樹、穀物、野菜、花卉をはじめとする観賞植物、園芸植物、食用植物、薬用植物などの有用植物へ到達する光の波長分布を調節し、植物の生育を制御することができる。

#### 【0040】

以上の用途に加えて、この発明によるシアニン色素と、必要に応じて、紫外領域、可視領域及び／又は赤外領域の光を吸収する他の材料の1又は複数とともに、遮光剤、熱線遮断剤、断熱剤、保温蓄熱剤などとして衣料一般、とりわけ、保温蓄熱繊維や、紫外線、可視光、赤外線などによる偵察に対して擬装性能を有する繊維を用いる衣料や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケースメント、プリント、ベネシャンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団地、布団カバー、シーツ、座布団、枕、枕カバー、クッション、マット、カーペット、寝袋、窓ガラス、建造物、車輛、電車、船舶、航空機などの内外装材、ウインドガラスなどの建寝装用品、紙おむつ、おむつカバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷き、靴の内張り地、鞆地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ、照明装置、サングラス、サンバイザー、サンルーフ、電子レンジ、オーブンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充填又は収容するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、不必要な温度変化や、可視光が病因となる眼精疲労、視細胞の老化、白内障をはじめとする生物や物品の障害や不都合を防止したり、低減することができるだけでなく、物品の色度、色調、色彩、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望のレベルに維持したり、整えることができる実益がある。なお、この発明のシアニン色素は、可視光を吸収する従来公知の有機色素化合物と同様に、改竄防止用インキ、改竄・偽造防止用バーコードインキ、吸光インキ、吸光塗料、写真やフィルムの位置決め用マーキング剤、プラスチックをリサイクルする際の仕分け用染色剤、PETボトルを成形加工する際のプレヒーティング助剤、さらには、可視光に感受性があるとされている腫瘍一般を治療するための医薬品の有効成分や、有効成分の働きを助ける成分として有用である。

#### 【0041】

この発明によるシアニン色素は、自然光、人工光などの環境光に対して著明な耐光性を有するけれども、この発明によるシアニン色素を上記したごとき用途へ供するに当たって、例えば、レーザー光などの照射に伴って発生することある一重項酸素などによるシアニン色素の退色、劣化、変性、変質、分解などを抑制する目的で、必要に応じて、いわゆる、耐光性改善剤（クエンチャー）の1又は複数を併用する使用態様を除外するものでは決していない。この発明によるシアニン色素と併用する耐光性改善剤としては、例えば、同じ特許出願人による再公表特許WO00/075111号公報、社団法人色材協会編集、『色材工学ハンドブック』、初版、1, 274乃至1, 282頁、株式会社朝倉書店、1989年11月25日発行、新海正博ら『染料と薬品』、第37巻、第7号、185乃至197頁（1992年）などに記載されているアミン化合物、カロチン化合物、スルフィド化合物、フェノール化合物や、アセチルアセトナートキレート系、サリチルアルデヒドオキシム系、ジインモニウム系、ジチオール系、チオカテコナールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジチオ $\alpha$ -ジケトンキレート系、ホルマザン系の遷移金属キレートをはじめとする金属錯体が挙げられ、必要に応じて、これらは組み合わせて用い

られる。このうち、この発明によるシアニン色素の耐光性を著明に改善する点と、この発明によるシアニン色素との混合状態において、良好なアモルファス固体を実現する点で、ホルマザン系、ジチオール系の金属錯体が特に好ましい。用途にもよるけれども、併用する耐光性改善剤の量としては、シアニン色素に対して、通常、1質量%以上、好ましくは、3乃至30質量%の範囲で加減する。耐光性改善剤を併用する場合、この発明のシアニン色素は、あらかじめ耐光性改善剤と均一に混合し、液状、半固状又は固状の組成物の形態で目的とする物品へ適用するか、あるいは、物品におけるシアニン色素と耐光性改善剤との配合割合が所定の範囲になるように加減しながら、それぞれを液状、半固状又は固状にして目的とする物品へ個別に適用する。

#### 【0042】

以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づいて説明する。

#### 【実施例1】

#### 【0043】

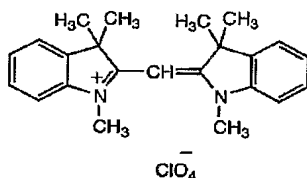
〈シアニン色素〉

反応容器にアセトニトリルを20mlとり、化学式14で表される化合物2gと、化学式15で表される化合物3.5gとを加え、20分間加熱還流して反応させた。反応混合物から溶剤を留去した後、エタノールを適量加え、さらに30分間加熱還流し、冷却したところ、化学式1で表されるこの発明によるシアニン色素の輝暗紫色結晶が3.9g得られた。

#### 【0044】

化学式14:

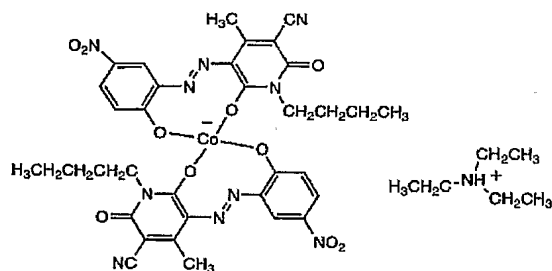
#### 【化19】



#### 【0045】

化学式15:

#### 【化20】



#### 【0046】

結晶の一部をとり、熱特性として、DSC分析により融点及び分解点を測定したところ、本例のシアニン色素は245℃付近に融点と区別できない分解点を示した。吸光特性として、常法によりメタノール溶液における可視吸収スペクトルを測定したところ、本例のシアニン色素は波長447nm付近の紫乃至青色域に主たる吸収極大を示した ( $\epsilon = 6.94 \times 10^4$ )。さらに、常法により20℃における有機溶剤への溶解性を調べたところ、本例のシアニン色素は、N,N-ジメチルホルムアミド、メタノール、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール（以下、「TFP」と略記する。）、エチルメチルケトン、アセトニトリル、クロロホルムをはじめとするアミド系、アルコール系、ケトン系、ニトリル系、ハロゲン系の有機溶剤に対して実用上支障のない溶解性を発揮した。な

お、クロロホルム-d 溶液における本例のシアニン色素の<sup>1</sup>H-核磁気共鳴スペクトル（以下、「<sup>1</sup>NMR スペクトル」と略記する。）を測定したところ、化学シフトδ（ppm、TMS）が0.51（t、6H）、0.83（m、4H）、0.97（m、4H）、1.64（s、12H）、2.93（s、6H）、3.38（s、6H）、3.62（t、4H）、5.40（s、1H）、6.82（d、2H）、7.26乃至7.49（m、8H）、8.00（d、2H）及び9.12（s、2H）の位置にピークが観察された。ちなみに、化学式14で表される原料化合物は、可視領域において、本例のシアニン色素とほぼ同様の吸光特性を有していたものの、本例のシアニン色素より有意に低い、210℃付近に融点と区別できない分解点を示した。

#### 【0047】

本例のシアニン色素は、短波長の可視光を効率良く吸収し、溶剤への溶解性や熱特性にも優れていることから、例えば、情報記録、太陽光発電、電気機械器具、電気通信器具、光学器具、衣料、建寝装用品、保健用品、農業資材をはじめとする諸分野において、短波長の可視光を吸収することによって、可視光を遮断したり、可視光のエネルギーを利用する吸光材料として有用である。

#### 【実施例2】

#### 【0048】

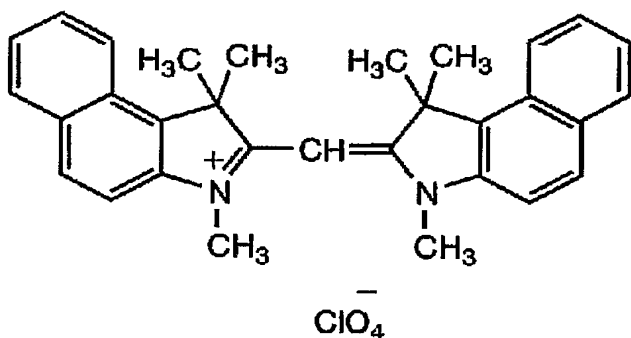
〈シアニン色素〉

化学式14で表される化合物に代えて化学式16で表される化合物を用いた以外は実施例1におけると同様に反応させたところ、化学式9で表されるこの発明によるシアニン色素の暗緑色結晶が得られた。

#### 【0049】

化学式16：

#### 【化21】



#### 【0050】

結晶の一部をとり、熱特性として、DSC分析により融点及び分解点を測定したところ、本例のシアニン色素は305℃付近に融点と区別できない分解点を示した。吸光特性として、常法によりメタノール溶液における可視吸収スペクトルを測定したところ、本例のシアニン色素は波長473nm付近の紫乃至青色域に主たる吸収極大を示した（ε=9.03×10<sup>4</sup>）。さらに、常法により20℃における有機溶剤への溶解性を調べたところ、本例のシアニン色素は、N,N-ジメチルホルムアミド、メタノール、TFP、エチルメチルケトン、アセトニトリル、クロロホルムをはじめとするアミド系、アルコール系、ケトン系、ニトリル系、ハロゲン系の有機溶剤に対して実用上支障のない溶解性を発揮した。なお、クロロホルム-d 溶液における本例のシアニン色素の<sup>1</sup>NMR スペクトルを測定したところ、化学シフトδ（ppm、TMS）が0.48（t、6H）、0.73乃至0.85（m、4H）、0.91乃至1.00（m、4H）、1.94（s、12H）、2.85（s、6H）、3.50（s、6H）、3.57（t、4H）、5.62（s、1H）、6.83（d、2H）、7.51乃至7.61（m、4H）、7.70（t、2H）、7.97乃至8.02（m、6H）、8.11（d、2H）及び9.11（s、2H）の位置にピークが観察された。ちなみに、化学式16で表される原料化合物は、可

視領域において、本例のシアニン色素とほぼ同様の吸光特性を有していたものの、本例のシアニン色素より有意に低い、270℃付近に融点と区別できない分解点を示した。

#### 【0051】

本例のシアニン色素は、短波長の可視光を効率良く吸収し、溶剤への溶解性や熱特性にも優れていることから、例えば、情報記録、太陽光発電、電気機械器具、電気通信器具、光学器具、衣料、建寝装用品、保健用品、農業資材をはじめとする諸分野において、短波長の可視光を吸収することによって、可視光を遮断したり、可視光のエネルギーを利用する吸光材料として有用である。

#### 【0052】

この発明によるシアニン色素は、構造によって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、例えば、上記した以外の化学式1乃至13で表されるものを含めて、いずれも、実施例1及び2の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて所望量を得ることができる。

#### 【0053】

〈実験例：シアニン色素の耐光性〉

実施例1又は2の方法により得た、化学式1及び9で表されるシアニン色素のいずれかを15mgとり、3mlのTFPへ加え、室温下にて超音波を5分間印加して溶解させた。常法により、研磨したガラス基板(5cm×5cm)の片面へ溶液を均一に滴下し、基板を1,000rpmで1分間回転させることによって基板上へ均一に塗布した後、温風及び冷風をこの順序で送風して乾燥させることによって、ガラス基板上へこの発明によるシアニン色素の薄膜を形成させた。

#### 【0054】

次いで、吸収極大波長(約450nm)におけるシアニン色素の透過率( $T_0$ )を薄膜状態で測定した後、ガラス基板から一定間隔を隔てて7.5kWキセノンランプを固定し、基板へ冷風を送風しながらキセノンランプへ5.5時間露光した(基板表面における光照射エネルギー $180W/m^2$ )。その後、直ちに、吸収極大波長における透過率( $T$ )を再度測定し、斯くして得られた透過率 $T$ 及び $T_0$ を数1へ代入して色素残存率(%)を計算した。併行して、化学式14で表されるシアニン色素のみにより形成した薄膜(対照1)と、化学式16で表されるシアニン色素のみにより形成した薄膜(対照2)と、化学式14で表されるシアニン色素と、耐光性改善剤としての、化学式15で表される等モルのアゾ金属錯体とにより形成した薄膜(対照3)と、化学式16で表されるシアニン色素と、耐光性改善剤としての、化学式15で表される等モルのアゾ金属錯体とにより形成した薄膜(対照4)とにつき、これらを上記と同様に処置し、吸収極大波長における透過率をそれぞれ測定して対照とした。結果を表1に示す。

#### 【0055】

【数1】

$$\text{色素残存率(\%)} = \frac{100 - T}{100 - T_0} \times 100$$

#### 【0056】



【表 1】

シアニン色素	耐光性改善剤	色素残存率(%)	備 考
化学式1	無 添 加	99.3	本発明
化学式9	無 添 加	99.5	本発明
化学式14	無 添 加	29.3	対 照1
化学式14	化学式15	91.7	対 照2
化学式16	無 添 加	30.1	対 照3
化学式16	化学式15	92.2	対 照4

## 【0057】

表1の結果に見られるとおり、化学式14又は16で表される類縁化合物のみにより構成した対照1及び3の薄膜においては、僅か5.5時間の露光によって著量のシアニン色素が変化し、それぞれ、当初の吸光能が29.3%及び30.1%にまで低下した。化学式14及び16で表される類縁化合物のいずれかと化学式15で表されるアゾ金属錯体により構成した対照2及び4の薄膜は、対照1及び3の薄膜ほどではないものの、同様の露光によって当初の吸光能がそれぞれ91.7%及び92.2%にまで低下した。これに対して、化学式1又は9で表されるこの発明のシアニン色素により構成した薄膜は、同様に露光させても、それぞれ、99.3%及び99.5%という色素残存率に見られるように、吸光能が殆ど低下しなかった。

## 【0058】

これらの実験結果は、特定の構造を有する、モノメチン系シアニン色素の陽イオンとアゾ金属錯体の陰イオンとが一体に結合してなるこの発明のシアニン色素が、特定のアゾ金属錯体による陰イオン以外の陰イオンを対イオンとする、例えば、化学式14及び16で表される類縁化合物や、斯かる類縁化合物と、例えば、化学式15で表されるアゾ金属錯体との単なる混合物などと比較して、可視領域における耐光性が格段に優れているものであることを物語っている。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0059】

叙上のごとく、この発明のシアニン色素は耐光性に優れ、短波長の可視光を効率良く吸収するとともに、諸種の有機溶剤に対して実用上支障のない溶解性を発揮し、熱特性にも優れていることから、短波長の可視光を吸収することによって、これを遮断したり、可視光のエネルギーを利用する吸光材料として、例えば、情報記録、太陽光発電、電気機械器具、電気通信器具、光学器具、衣料、建寝装用品、健康用品、農業資材をはじめとする多種多様の分野において極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 短波長の可視光を吸収し、耐光性と溶剤への溶解性に優れ、かつ、有機色素化合物が適用させる新分野の要請に応じた熱特性を兼備する新規な有機色素化合物を提供することによって、上記したごとき分野において、吸光材料として選択し得る有機色素化合物の幅を広げることを課題とする。

【解決手段】 特定の構造を有し、かつ、溶液状態において 4 0 0 n m より長波長に主たる吸収極大を示すシアニン色素を提供することによって前記課題を解決する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 1 7 3 6 5 3
受付番号	5 0 4 0 0 9 8 2 1 0 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 6 月 1 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 6月11日

特願 2004-173653

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000155908]

1. 変更年月日

1998年10月21日

[変更理由]

住所変更

住所

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号

氏名

株式会社林原生物化学研究所